

Techno
Scope

セラミックス上に金めっきを施した、光通信用レーザーダイオードの冷却装置部品。微細なめっき、エッチングを施した基板は、縦横に切断されて一つ一つのパーツとなる。

先端技術として 注目される 「機能性めっき」

めっきは紀元前にすでに行われていたと言われるほど、歴史のある技術である。主に防錆および装飾を目的として、広く使われてきた。特に最近になり、電子・機械工業を中心に種々の機能的な皮膜特性を得る技術としての重要性も上がってきている。この「古くて新しい技術」であるめっきについて解説する。

「めっき」とは何か

めっきとは、辞書的に言えば、「材料の表面に、金属の薄膜を被覆した表面処理」を言う。したがって広義には、真空蒸着やスパッタリングなどの薄膜生成技術も、めっきの一種と言える。

しかし、一般には、めっき液の中に被めっき物を浸して行

う、「湿式めっき」を指すのが普通である。湿式めっきには、大きく分けて、電気の性質を利用して、電解溶液中で被めっき物を陰極として通電し、その表面にめっき金属を析出させる「電気めっき」、溶液中での還元反応を利用して、被めっき物の表面にめっき金属を化学的に析出させる「無電解めっき」がある。そのほか、溶融した金属の中に被めっき物を入れ、表面に金属を付着させる「溶融めっき」もある。

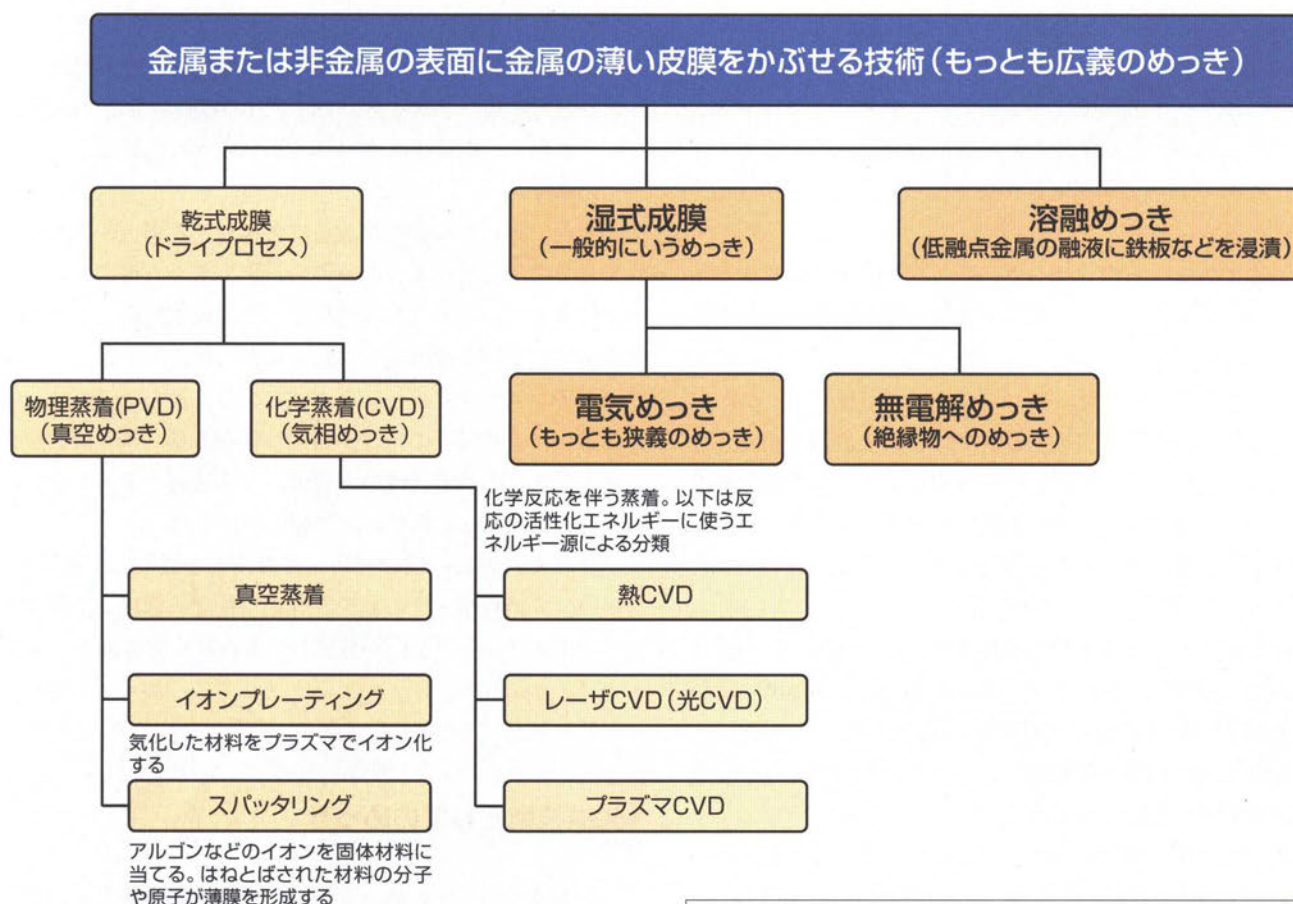
これらの関係を整理すると、次頁上図ようになる。

電気めっきは、すでに紀元前1500年頃、メソポタミア文明において行われていた形跡がある。また、古代エジプトの出土品の中にも、めっきが施されたものがあるという。

有史以来、めっきは主に防錆および装飾を目的としてきた。これは今後も、めっきの重要な機能であり続けるだろう。

さらに現在では、機械的、電氣的、磁氣的、光学的、熱的機能の向上、あるいは形状特性の変化といった、新たな機能を付加する薄膜生成技術が、先端産業に欠かせない存在として注目されている。もちろん防錆や装飾も、めっきの皮膜が

技術によるめっきの分類



持つ重要な「機能」ではあるが、それ以外の機能を付加するめっきを指して、特に「機能性めっき」と呼ぶことが多い（右図）。

高機能の薄膜を生成する技術としては、狭義にはめっきに含めない物理蒸着や化学蒸着が、新しい技術として開発され、発展してきた。しかし、特に複雑な形状のものに均一な厚みの皮膜を形成するための技術として、電気めっきが改めて注目を浴びている。また、絶縁物上に行う無電解めっきは、磁気ディスクや磁気ヘッドの製造にも使われる技術として、ここ数十年の間に急速に進歩した。

再び注目されるめっきと、そのメカニズム

もともと産業としての「湿式めっき」は、めっき液の中に被めっき物を漬け、これを職人の勘と経験によって引き上げるといったやり方が主であり、いわば“ローテク”な技術と思われがちであった。

用途によるめっきの分類

いずれかの技術による「めっき」

装飾めっき

…Au、Ag

防錆めっき

…Zn、Sn、Ni、Cr

機能性めっき

…機械的機能、化学的機能、電磁氣的機能、光学的機能
表面硬化、摩擦緩和、接着、浸炭防止、窒化防止、肉もり、表面再生（電鍍）、着色など

1980年代後半から90年代にかけ、米IBM社は「デュアルダマシン法」と呼ばれる半導体の配線形成法を確立した。「デュアルダマシン法」は、LSI上に作られた溝（トレンチ）や穴（ホール）に、硫酸銅による電気めっきによって銅を充填、さらに化学的機械研磨を施すことで配線を形成するもので、半導体の小型化・高機能化を進めた。それまで半導体業界においては、微細・高機能の金属薄膜形成は乾式が主流であったが、この「デュアルダマシン法」は、湿式めっきが改めて注目されるきっかけとなった。

溶液中で生成する湿式めっきの膜は、真空中で膜生成する蒸着の膜よりも、生成時に酸化しやすく質が劣るのではないかと考えられてきた。しかし、実際にはそうでないことが、化学的にも分かってきた。

例えば銅めっき（電気めっき）では、めっき液中に銅イオン（ Cu^{2+} ）が水分子と合わさり、水和イオンとして拡散層を漂っている。水和イオンは陰極近くに来ると電界によって吸い寄せられ、銅イオンのみが水分子から脱して、めっき面に付着する。

このとき、水酸化イオンなど酸化性の高いイオンは負イオンなので、陰極側からはじかれる。このため、電気めっき膜は、酸素も含む水の中で成長するにもかかわらず、真空や、水素など還元性の高い気相のなかで行うのと遜色のない、高純度の金属薄膜となるのである。

また、特に最近では、基板の平面形状に比べて高低比のある（アスペクト比の高い）基板へのめっきの需要が高い。ごく小さく深い貫通孔の内部にめっきを施し、上下の導体間の電気的接続を行う「スルーホールめっき」はその一例だが、

こうした複雑な形状をもつ被めっき物の表面への薄膜形成を、比較的容易に行えることも、湿式めっきの大きなメリットである。さらに、低コストで大規模に行えることも、大量生産を行う半導体産業では非常に大きな意味を持つ。

現在では、乾式（物理蒸着や化学蒸着）、湿式（電気めっきや無電解めっき）など、それぞれの特長による「適材適所」で、多層かつ高機能な半導体配線形成が行われるようになっている。

また、めっき皮膜中に故意に各種粒子を導入する複合めっき（分散めっき）も、機能性めっきの新たな形態として高く評価されている。これは電気めっきや無電解めっきの溶液に不溶性の微粒子を混合、これを適度に攪拌しながら、金属と微粒子を共析させるという手法である。複合めっきは、粒子の選択により種々の特性が自由に得られる。例えば、炭化珪素を共析した耐磨耗性めっきは、アルミ合金製エンジンのシリンダー内面ほか各種部品に適用が進んでいる。

これらの新しい機能性めっきの技術が発展してきたのは、膜の生成過程や、その結果を詳細に検証・管理・評価するためのナノテクノロジーが発達してきたからでもある。いわば、ナノテクノロジーが、ハイテクとしての「めっきの復権」の原動力となっているのである。

先端技術としてのめっき

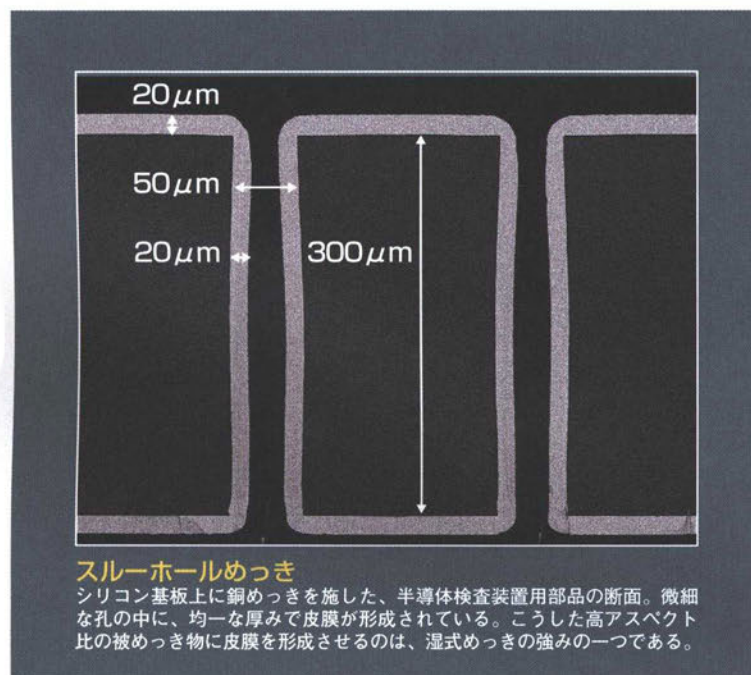
先端技術としてのめっきについては、各企業とも詳しいプロセスは非公表としている部分が多いが、ごく概略を、いくつかのテーマに分けて以下に紹介する。

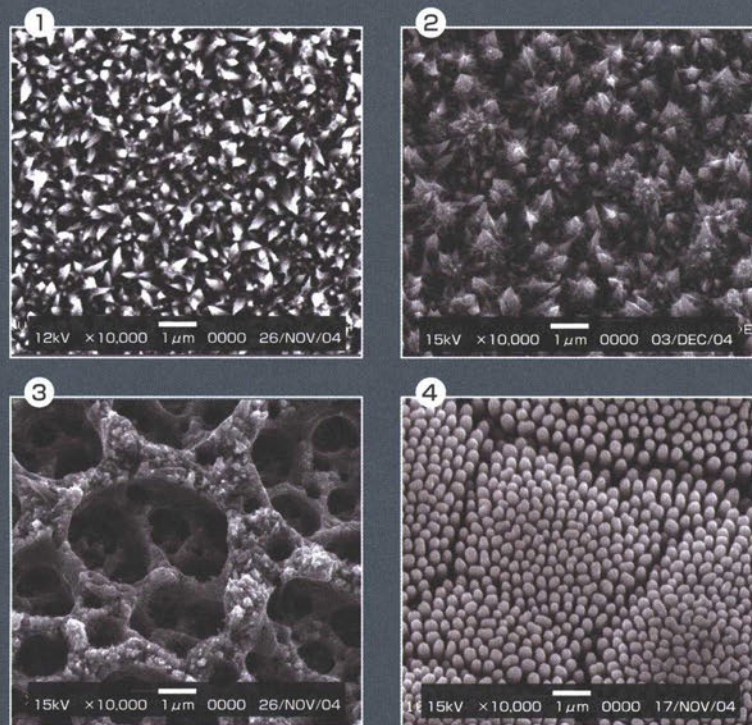
▼表面形状・生成過程の管理

めっきは、従来ならば（あくまでナノレベルで見ればだが）、しっかりとした厚みを持ち、表面が平滑であることを求められてきた。薄いめっきや点状のめっきなどは、いわば「失敗作」だったわけだが、新たに高度な機能を実現するため、あえて「特殊形状」のめっきも求められるようになってきている。

その例が、針状やその発展形としての樹枝状、あるいはポーラス状などのめっきである。針状の場合で、析出した個々の「針」の長さは（めっき材料の別にもよるが）、 $1\mu\text{m}$ 以下から $5\mu\text{m}$ 程度である。主として、異素材との結合時に、接着性能を上げるための表面状態として活用される。光沢のある従来のめっきのイメージと異なり、黒っぽい、つや消しの表面となるので、外観上の効果から使われることもある。

あるいは、小さな粒もしくはノジュール（塊）が集





特殊形状（異形状表面）めっき

①針状、②樹枝状、③ポーラス状、④ノジュール状のめっき表面。析出の過程をコントロールすることで、これまで実現が難しかった特殊な表面のめっきを、安定して行えるようになった。

まった表面を持つめっきも作り出されている。個々の粒の直径は $0.3\mu\text{m}$ 程度で、接触面積が小さくなるので、材料表面の摩擦を格段に下げる効果を発揮する。

いずれも、めっきの生成過程をナノレベルで検証し、めっき液を厳密にコントロールすることで可能になったものであり、近年までは実現できなかっためっきであるという。

また、燃料電池の電極の作成においても、特殊形状のめっきが大きな役割を果たす可能性がある。これもまた、その生成過程の厳密なコントロールがあって可能になる、新しいめっき技術のひとつと言える。

携帯機器や自動車用に、実用化に向けて研究が進んでいるのが、固体高分子型燃料電池（PEFC）やダイレクトメタノール型燃料電池（DMFC）と呼ばれる燃料電池である。これらの燃料電池では、電極表面の触媒により、電解質中の水素分子を水素イオンと電子に分離する反応を促進する。

触媒として一般に使われる白金は、非常に希少で高価な資源であるので、使用量を極力抑えけるとともに、触媒としての働きを効率的にすることが求められる。その方策のひとつとして、めっきが活用されているのである。

触媒としての効率を上げるには、白金を微小な粒子（直径 $2\sim 3\text{nm}$ 程度）にして表面積を大きくし、カーボン中に混

ぜ込むという手法が取られていた。しかしこれでは、電解質に触れない内部にまで白金粒子が入ってしまうことになる。そこで、複合めっきの技術を使い、白金粒子をカーボンの表面のみに薄く分散付着させるという技術が提案されている。

▼難めっき素材への対応

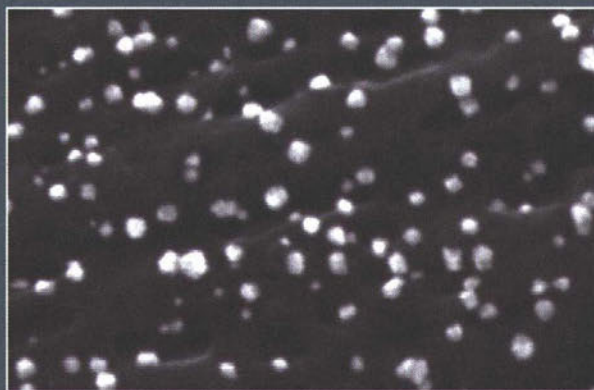
ナノ技術の発達に伴い、分子レベルで物質の組成を制御できるようになった結果、さまざまな特性を持った新素材が次々に登場している。これら新素材へのめっきも、また、大きなテーマである。

鉄合金や銅合金など、金属への精密なめっきは通常、電気めっきで行う。鉄の成分比が高ければ比較的めっきしやすいが、鉄化合物とはいっても添加する材料のほうに構成上“主”である場合もある。例えば鉄にシリコンが大量に入っているなど、不活性分が多い素材へのめっきの難易度は、格段に高い。

さらには、セラミックスやプラスチック、ガラスなど「難めっき素材」へのめっきのニ

ーズも高まっている。

その一例が、光ファイバーに光信号を送るレーザー装置に組み込まれる、レーザーダイオードの冷却装置用の電極である。セラミックス上に金めっき（無電解めっき）で微小な電極を形成させるのだが、金属イオンを付着させるために特別な前工程が必要で、しかも、その条件を厳密に管理しなければならない。



カーボンへの白金めっき

燃料電池の電極に使われる、微細な白金粒子を析出させた電極の電子顕微鏡写真。微細な粒子をむらなく表面に散らし、表面積を上することで、触媒としての効率を高めることが可能になる。

この技術を確認したエビナ電化工業（東京・大田区）によれば、「それまでセラミックスにこの種のめっきをする技術はなかったが、前処理に使う物質やめっき液の成分などを、最新の分析装置を用いて詳細に検証することで初めて可能になった」という。大量生産に適した湿式めっきの手法でこの電極の形成が可能になったことが、光通信技術の普及に一役買ったと言うこともできる。

この技術はすでに量産ペースに乗っている例だが、日々登場する新しい素材への、めっきの対応、技術革新はなおも急

務と言える。

▼微細加工技術とめっき

MEMS（Micro Electro Mechanical System）の発達に伴い、その加工技術の一端として、より微細かつ複雑な対象への、精密なめっき技術が求められている。

MEMSのベースとなっている半導体加工技術においては、ほぼ2次元的な回路形成の薄膜形成に、真空蒸着やスパッタリングなど、「乾式」の技術が主に用いられてきた。しかしMEMSでは、回路形状・構成が3次元的に複雑なものが求められるため、湿式のめっき技術が、改めて着目されることになったのである。凹凸が激しい、つまりアスペクト比の大きい被めっき物に均一に皮膜を付けるには、乾式よりも湿式めっきのほうが比較的容易であるのが、その理由である。

例えば、前出のエビナ電化工業では、半導体のテスター装置用の基板として、肉眼では判別できない μm 単位の微細なプローブ用孔の内部にめっきを施す加工を行っている。これもまた、途切れたり、あるいは孔が埋まったりすることがなく均一にめっきを施すには、工程の厳密な管理が必要であることは言うまでもない。

めっきの課題と将来

伝統的な工業技術である「めっき」は、これまで、主に勘と経験が大きなウェイトを占めるものと捉えられてきた。

ハイテク分野への対応にしても、例えば情報端末機器の筐体や細部パーツなどへの装飾・保護を目的としためっきは、他のアジア諸国の追従も激しい。

しかし今回見てきたように、経験則を脱却し、技術そのものを「ハイテク化」しためっきも登場しつつある。

半ば成熟した分野と考えられてきためっきだが、特に日本が得意とする微細・精密加工の中で確固とした地位を確立し、「日本発」のハイテク技術の一端を担う可能性は大いにあると言えるだろう。

なお、めっき廃液や、めっきそのものの成分溶出などによる環境への負荷も、かねてから大きな課題として取り上げられてきた。これについては、鉛フリーめっきや、6価クロムフリーめっきなど、有害物質を出さない新しいめっき技術の開発が積極的に進められている。特に現在焦点となっている「6価クロム」の問題については、別途コラムに取り上げた。さらに将来の技術としては、究極の無排水めっきシステムの開発も待たれている。

〔取材・文＝川畑英毅、タイトル写真撮影＝三浦健司〕

取材協力＝エビナ電化工業株式会社

6価クロム 問題への対応

めっきを巡る技術開発の大きな課題となっているのが、環境問題への対応、特に6価クロムの代替である。6価クロムとは6価のクロムイオン（ Cr^{6+} ）を含む化合物を指す。

主に自動車、電機製品でのねじや鋼板の亜鉛めっきでは、耐食性、塗料密着性を確保するために、6価クロムを使う「クロメート処理」と呼ばれる後処理が行われる。クロメート皮膜は、内部に微量の6価クロムが残存し、損傷を受けた際には皮膜を再生するという際だってすぐれた性質を持っている。

しかし、金属単体では毒性を持たないクロムだが、6価クロムは強い毒性を持ち、がんや皮膚炎、胃腸炎や腎炎の要因になるなどの危険性が指摘されている。しかも酸化しやすいために、肺や消化器官から体内に吸収される危険が大きい。そのため、6価クロムを使用しない技術が求められているのである。

欧州のRoHS指令（特定物質使用禁止指令）で、2006年7月1日以降にEU加盟国で発売する電気・電子機器製品への使用を禁じる6つの化学物質が指定され、その一つに6価クロムもあげられている。また日本でも、JAMA（日本自動車工業会）の自主規制として、自動車分野で2008年以降使用禁止とする決定がなされている。

鋼板に関しては、有機皮膜などを利用した「6価クロムフリー鋼板」への代替が進んでおり、一方、ねじでは6価クロムの代わりに3価クロムを使った「3価クロム処理」への代替が考えられている。ただし、3価クロム処理を施したねじは、摩擦係数が6価のそれよりも高くなるといった問題もあり、従来と変わらない摩擦係数を持ったねじを実現する研究開発も進められている。